

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-158240

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl. G03F 7/038
G03F 7/027
G03F 7/031
G03F 7/032
G03F 7/085
H05K 3/06
H05K 3/28

(21)Application number : 03-348997 (71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1991 (72)Inventor : KUBOTA HIROYUKI
WATANABE KATSUMI

(54) PHOTO SOLDER RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photo solder resist compsn. having high adhesion to copper and excellent durability.

CONSTITUTION: This photo solder resist compsn. contains a photopolymerizable resin having carboxyl and/or sulfonic acid groups, a photopolymn. initiator and/or a photopolymn. accelerator, a compd. having at least one epoxy group and a heterocyclic compd. having two or more thiol groups as essential components and exhibits excellent electric insulating property and excellent resistance to heat, chemicals, water, moisture and solvents after development with an aq. weak alkali soln.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2792298

[Date of registration] 19.06.1998

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 19.06.2001

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-158240

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl ⁵ G 0 3 F	7/038 7/027 7/031 7/032 7/085	案別記号 5 0 5	序内整理番号 F I	技術表示箇所
------------------------------------	---	---------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数3(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-348997	(71)出願人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日 平成3年(1991)12月6日	(72)発明者 久保田 裕之 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
	(72)発明者 渡辺 克己 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 フォトソルダーレジスト組成物

(57)【要約】

【目的】銅に対する密着性が高く、耐久性に優れたフォトソルダーレジスト組成物を得ることを目的とする。

【構成】(A)カルボキシル基および(または)スルホン酸基を有する光重合性樹脂、(B)光重合開始剤および(または)光重合促進剤、(C)エポキシ基を少なくとも1個有する化合物、(D)チオール基を2個以上有する複素環状化合物、を必須成分とするフォトソルダーレジスト組成物。

【効果】弱アルカリ水溶液による現像の後に優れた耐熱性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐溶剤性及び電気絶縁性を発現するフォトソルダーレジスト組成物が得られた。

(2)

特開平5-158240

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)カルボキシル基および(または)スルホン酸基を有する光重合性樹脂、(B)光重合開始剤および(または)光重合促進剤、(C)エポキシ基を少なくとも1個有する化合物、(D)チオール基を2個以上有する複素環状化合物、を必須成分とするフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項2】(D)がチオール基を2個以上有するトリアシンチオール化合物および(または)その塩である請求項1記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項3】(C)がトリグリシルイソシアヌレート、ハイドロキノンジグリシルエーテル、ビスフェノールジグリシルエーテル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる1種または2種以上のエポキシ化合物である請求項1または2記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板製造工程等に於て好適に用いられるフォトソルダーレジストに関する。詳しくは、紫外線等の放射線による照射でパターン形成し、弱アルカリ水溶液による現像の後に優れた耐熱性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐溶剤性及び電気絶縁性を発現するフォトソルダーレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ソルダーレジストはプリント配線板製造において、ソルダリング工程で半田が不要な部分に付着するのを防ぐ保護膜として、また永久マスクとして必要不可欠な材料である。従来ソルダーレジストとしては熱硬化型のものが多く用いられ、これをスクリーン印刷法で印刷して施す方法が一般的であったが、近年プリント配線板の配線の高密度化に伴いスクリーン印刷法では解像度の点で限界があり、写真法でパターン形成するフォトソルダーレジストが盛んに用いられるようになっている。中でも炭酸ソーダ溶液等の弱アルカリ溶液で現像可能なアルカリ現像型のものが作業環境保全、地獄環境保全の点から主流になっている。このようなものとしては特開昭63-205649、特開平2-023351に示されるもの等が知られている。

【0003】しかし、アルカリ現像型のフォトソルダーレジストは現像に有機溶剤を使用しないため環境汚染の心配が無く、また人体への影響も少なくなるが、耐久性の面ではまだ問題がある。すなわち、従来の熱硬化型、溶剤現像型のものに比べて耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐湿性、耐アルカリ性等が劣る。これは、アルカリ現像型フォトソルダーレジストはアルカリ現像可能にするために親水性基を有するものが主成分となっており、上記薬液、水、水蒸気等が浸透し易く、これらがレジ

ト皮膜と銅との密着性を低下させるためである。したがって、各種電解メッキ、化学メッキ、半田メッキ工程において、剥離、白化、ポイド発生等といったトラブルが発生し易い。また、耐温環境試験、煮沸試験、プレッシャーケッカーテスト、電圧テスト等の耐久性試験でも良い結果は得られない。さらに、水溶性フラックスを用いての溶融半田メッキに対する耐性が悪いという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、銅に対する密着性が高く、耐久性に優れたフォトソルダーレジスト組成物を得ようと鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(A)カルボキシル基および(または)スルホン酸基を有する光重合性樹脂、(B)光重合開始剤および(または)光重合促進剤、(C)エポキシ基を少なくとも1個有する化合物、(D)チオール基を2個以上有する複素環状化合物、を必須成分とするフォトソルダーレジスト組成物。

20 29 【0005】本発明において、(A)は光重合性樹脂であり、紫外線、電子線、X線等の活性エネルギー線を照射することで不飽和二重結合が付加反応することによって不溶の三次元架橋物となる。

【0006】本発明において、(B)は皮膜形成、アルカリ現像、光硬化のために必要なものである。このようなものとしては、特に限定されないが、例えば、不飽和カルボン酸および(または)不飽和カルボン酸無水物の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体のラジカル重合性一価アルコールによる部分エステル化物またはラジカル重合性アミンによるアミド化物もしくはこれらの塩、ビニルスルホン酸等の不飽和スルホン酸を含む重合体のラジカル重合性一価アルコールによる部分エステル化物またはラジカル重合性アミンによるアミド化物もしくはこれらの塩、カルボキシル基導入エポキシアクリレート、カルボキシル基導入ウレタンアクリレート等が挙げられる。

【0007】本発明において、(C)は光重合のために使用する活性エネルギー線が紫外線である場合必要なものである。このようなものとしては、ベンゾフェノン、

40 メチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸、ベンゾイルエチルエーテル、2、2-ジエトキシアセトフェノン、2、4-ジエチルチオキサントン等があり、光重合促進剤としては、p-ジメチル安息香酸イソアミル、4、4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0008】本発明において、(D)はソルダーレジストに必要な皮膜強度、耐熱性、耐久性、耐薬品性、耐環境性等の性能を発現させるために必要なものである。このようなものとしては、トリグリシルイソシアヌレート

50

(3)

特開平5-158240

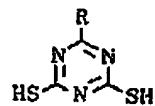
3

ト、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる1種または2種以上が用いることが反応性、物性、貯蔵安定性の面から最も好ましい。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては商品名エピクロンN-695(大日本インキ化学(株)製)が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては商品名エピクロンN-775(大日本インキ化学(株)製)、商品名エピコート152(油化シェルエポキシ(株)製)、商品名エピコート154(同)、商品名DEN431(ダウ・ケミカル社製)、商品名DEN438(同)、商品名EPN1138(チバ社製)等が、ビスフェノールジグリシジルエーテルとしては商品名エピコート828(油化シェルエポキシ(株)製)、エピコート1001(同)、エピコート1004(同)、エピコート1007(同)、エピコート1009(同)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0008】本発明において、(D)チオール基を2個以上有する複素環状化合物は銅に対する密着性を高めるために必要なものである。例えば、1, 3, 5-トリメルカブトビリジン、2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール、トリアシンチオール化合物等が挙げられるが、これらの中でもトリアシンチオール化合物は金属とキレートを形成する作用があるため密着性を著しく向上させるものである。また、臭いが少ないという点で取扱い易い。トリアシンチオール化合物は下記の構造を有するものであり、置換基Rはどのようなものでもよい。またこれらの金属塩、アミン塩等の塩も使用できる。市販品としては、例えば、商品名ジネットF(R=-SH、三協化成(株)製)、同DB(R=-N(C₁H₂)₂)、同AF(R=-NH₂、H₂)₂、およびこれらのナトリウム塩等がある。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組合せて用いてもよい。

【0009】

【化1】



【0010】トリアシンチオール化合物は、金属とキレートを形成する作用と、光重合性樹脂やエチレン不飽和化合物の不飽和二重結合と反応する作用により、金属とフォトソルダーレジスト皮膜との密着性を飛躍的に向上させるものと考えられる。

【0011】本発明において、必須成分(A)～(D)の他に、物性の向上、作業性の向上、貯蔵安定性の向上

4

等の目的で、必要に応じて下記(E)～(H)の各成分を用いることができる。

(E) 潜在性熱硬化剤、常温で固体の熱硬化剤、熱硬化促進剤から選ばれる1種、または2種以上

(F) エポキシ基を有さないエチレン不飽和化合物

(G) 有機溶剤、水から選ばれる1種または2種以上

(H) その他の添加剤

【0012】(E) 潜在性熱硬化剤、常温で固体の熱硬化剤、熱硬化促進剤から選ばれる1種、または2種以上

10 を用いる場合には、従来公知のもの、例えば、「新エポキシ樹脂」(昭和堂刊、昭和60年5月)第164頁～263頁および第356頁～405頁記載のもの、「架橋剤ハンドブック」(大成社刊、昭和56年10月)第606頁～655頁記載のもののうち、貯蔵安定性の良好なものが選択されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。潜在性熱硬化剤としては、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ジシアンシアミド(DIC_Y)およびその誘導体、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル(DAMN)とその誘導体、メラミンとその誘導体、アミンイミド(AI)、ポリアミンの塩等があり、常温で固体の熱硬化剤としては、メタフェニレンジアミン(MP-DA)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、商品名ハードナーHT972(チバガイギー社製)等の芳香族アミン類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリット)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリット)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の環状脂肪族酸無水物等があり、また熱硬化促進剤としてはアセチルアセトナートZn、アセチルアセトナートCr等のアセチルアセトンの金属塩、エナミン、オクチル酸錫、第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7およびその2-エチルヘキサン酸塩およびフェノール塩、イミダゾール、イミダゾリウム塩、トリエタノールアミンポーレート等が挙げられる。

【0013】本発明において、物性をより向上させるために必要に応じてエポキシ基を有さないエチレン性不飽和化合物(F)を作業性を低下させない範囲で用いてもよい。このようなエチレン不飽和化合物としては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ステレン、 α -アルキルスチレン、オリゴエステル(メタ)モノアクリレート、(メタ)アクリル酸等の(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、

30 ネオベンチルグリコール(メタ)アクリレート、テトラ

(4)

特開平5-158240

5

メチロールメタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート類等、あるいはこれらの混合物を用いることができる。

【0014】本発明において、有機溶剤、水から選ばれる1種または2種以上(G)を必要に応じて用いることができる。これらは本発明の各成分を溶解もしくは分散させ、また粘度調整の目的で用いられる。(G)は各成分の溶解性、分散性、沸点、人体への影響等を考慮して適宜選択される。本発明において、その性能を阻害しない範囲で必要に応じてその他の添加剤(H)を用いることができる。その他の添加剤としては、塗布状態を確認し易くするための染顔料、流动性を調整するためのチクソトローフ剤、粘度を調整した現像を容易にするための体质顔料、暗反応を防止し貯蔵安定性を向上させるための重合禁止剤、その他消泡剤、熱重合開始剤等が挙げられるが、これらに限定されない。染顔料としては、フタロシアンジグリーン、チタン白等が挙げられる。チクソトローフ剤としては、微粉シリカ等が挙げられる。体质顔料としては、シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、天然マイカ、合成マイカ、水酸化アルミニウム、抗酸化炭酸バリウム、チタン酸バリウム等が挙げられる。重合禁止剤としてはハイドロキノン、フェノチアジン等が挙げられる。消泡剤としてはシリコン系、炭化水素系化合物等が挙げられる。

【0015】上記(A)～(D)、必要に応じて(E)～(H)が混合され、また必要に応じて三本ロール、ボールミル、サンドミル等の混練手段、あるいはスーパー ミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌手段により混練または混合される。このように混練または混合して得られたフォトソルダーレジスト組成物は、銅回路の形成されたプリント配線版上におおむね1～10μmの塗膜厚で塗工される。塗工の手段としては、現在スクリーン印刷法による全面印刷が一般に多く用いられているが、これを含めて均一に塗工できる塗工手段であればどのような手段を用いてもよい。例えばスプレー ター、ホットメルトコーティング、バーコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、オフセット印刷、ディップコート、刷毛塗り、その他通常の方法はすべて使用できる。

【0016】塗工後、必要に応じて熱風炉あるいは遠赤外線炉等でブリーカー工程すなわち仮乾燥を行う。ブリーカーの温度はおおむね10～100°C程度が好ましい。次に、露光工程に入る。露光工程では、半田メッキされる部分だけが活性エネルギー線を遮らないようにし

たネガマスクを用いて活性エネルギー線による露光が行なわれる。また、ネガマスクを用いずに活性エネルギー線のビームで直接描画してもよい。ネガマスクとしては活性エネルギー線が紫外線、可視光線の場合にはネガフィルムが、電子線の場合には金属性マスクが、X線の場合には鉛性マスクがそれぞれ使用されるが、簡便なネガフィルムを使用できるためプリント配線版製造では活性エネルギー線としては紫外線が多く用いられる。露光方法にはネガマスクをプリント配線板に密着して行う接触露光法と、密着させずに平行光線を使用して露光する非接触露光法とがあるが、どちらを用いてもかまわない。紫外線の照射量はおおむね10～1000mJ/cm²である。露光工程の後、現像工程にはいる。現像工程は炭酸ナトリウム希薄水溶液等の弱アルカリ液を現像液とし、スプレー、浸漬等の手段で行なわれ、未露光部分が溶解、膨潤、剥離等の作用で除去される。

【0017】次に、ポストペーク工程に入る。ポストペークは熱風炉あるいは遠赤外線炉等で、エポキシ成分が十分反応する温度、時間で行なえばよい。以上の工程で20 フォトソルダーレジストが施される。本発明によるフォトソルダーレジスト組成物は従来のものに比べて銅に対する密着性が飛躍的に向上しているため、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐湿性、耐アルカリ性等が著しく向上しているものである。したがって、銅、半田、金等の金属の電解メッキや化学メッキ、溶融半田メッキ工程等で密着性の低下によるトラブルが発生する事は無い。また、耐湿環境試験、煮沸試験、プレッシャークッカーテスト、薔薇テスト等の耐久性試験でも全く問題は起こらない。さらに、ケンコ#183のような腐食性の強い水

30 溶性フラックスを用いての溶融半田メッキを行なうことができる。

【0018】

【実施例】次に、実施例をもって本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例中の「部」は重畠部を、「%」は重畠%を表わすものとする。

【実施例1】ステレン/無水マレイン酸共重合体である商品名アドマスト1000(出光石油化学(株)製、無水マレイン酸含有率50モル%)130.9g、ブチル40 セロソルブ162.5g、トリエチルアミン1.5g、ハイドロキノン0.28gをフラスコに仕込み、90°Cに昇温し、この系に無水マレイン酸残基に対して0.55当量の2-ヒドロキシエチルメタクリレート(46.4g)を30分かけて滴下し、その後6時間反応させた。反応中空気を吹き込み続けた。さらに、無水マレイン酸残基に対して0.45当量のエタノール(13.5g)を添加し、4時間反応させた。固形分5.4%、融点160mg KOH/gの光重合性樹脂(a1)を得た。

【0019】次に、下記に示す处方のフォトソルダーレジスト組成物を調製した。(A)、(B)、(D)、

(5)

特開平5-158240

8

7 (E)、(H1)、(H2)、(H3)を予備混合して
から三本ロールミルで十分に混練した。(C)は(G)＊にあらかじめ溶解しておき、(F)、(H4)とともに前記混練物と小型プラネタリーミキサーで復合した。

(A) 光重合性樹脂	(a1)	500部
(B) 光重合開始剤	2, 4-ジエチルチオキサン	52部
(C) エポキシ化合物	商品名エピクロンN-695 (クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)	120部
(D) チオール類	商品名ジスネットF (トリアシンチオール、三鷹化成(株)製)	2部
(E) 潜在性熱硬化剤	ジシアンジアミド	5部
(F) エチレン不飽和化合物	商品名NKエステルA-TMPT (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学(株)製)	155部
(G) 溶剤	セロソルブアセテート	100部
(H1) 色材	商品名シアニングリーンTK (フタロシアニングリーン、東洋インキ製造(株)製)	5部
(H2) チクソトローブ剤	商品名ニップシールN-301A (微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)	40部
(H3) 体質顔料	タルク	120部
(H4) 消泡剤	ポリエチレン系化合物	16部

【0020】得られたフォトソルダーレジスト組成物をテスト用プリント配線板および銅張り積層板に施工した。テスト用プリント配線板は最小回路幅が0.1mm(ピン間4本)のものである。施工は150メッシュポリエスチル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法で全面に施工した。プリベークは熱風炉で80°C、30分行なった。露光はマスクとして銀塩フィルムを密着し、7kW高圧水銀灯で露光強度10.5mW/cm² (波長365nmにおける)、露光量300mJ/cm²で行なった。現像は1%炭酸ナトリウム水溶液で液温30°C、スプレー圧3kg/cm²にて60秒間行なった後、シャワー水洗を30秒間行なった。ポストベークは熱風炉で140°C、40分行なった。以上の工程でフォトソルダーレジストを施工したテスト用プリント配線板および銅張り積層板を試験体とし、下記の3種類の試験を行なった。

【0021】1. 煮沸試験

試験対体を沸騰水に1時間浸漬した。処理後、セロテープ剥離を行なった。テスト用プリント配線板の場合セロテープ剥離は最小回路幅の箇所で行なった。

2. 溶融半田メッキ試験

※試験体に高活性の水溶性フラックスである商品名ケンコ29 #183(アルファメタルズ(株)製)を全面に塗布し、1分間放置して余分のフラックスを除去し、260°Cの溶融半田槽に10秒間浸漬した。1分間放冷後水洗し、水滴をきれいに拭き取った。処理後、セロテープ剥離を行なった。テスト用プリント配線板の場合セロテープ剥離は最小回路幅の箇所で行なった。

3. 無電解金メッキ試験

試験体を脱脂、ソフトエッティング、酸浸漬、アクチベーションの順で前処理を行なった後、無電解ニッケルメッキ液である商品名メルブレートNI-865M(メルテック30ス(株)製)に85°Cで15分間浸漬した。取り出し後、さらに酸浸漬し、無電解金メッキ液である商品名オウロレクトロレスUP(同)に85°Cで10分間浸漬した。処理後、セロテープ剥離を行なった。テスト用プリント配線板の場合セロテープ剥離は最小回路幅の箇所で行なった。

【0022】〔実施例2〕フォトソルダーレジスト組成物の処方を次のものに変えた他は実施例1と同様に行なった。

(A) 光重合性樹脂	(a1)	500部
(B) 光重合開始剤	2, 4-ジエチルチオキサン	52部
(C) エポキシ化合物	商品名エピクロンN-695 (クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)	120部
(D) チオール類	商品名ジスネットDB (トリアシンチオール、三鷹化成(株)製)	2部
(E) 潜在性熱硬化剤	ジシアンジアミド	5部
(F) エチレン不飽和化合物	商品名NKエステルA-TMPT (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学(株)製)	155部
(G) 溶剤	セロソルブアセテート	100部
(H1) 色材	商品名シアニングリーンTK	5部

(6) 特開平5-158240

9

10

(フタロシアニングリーン、東洋インキ製造(株)製)
 (H2) チクソトローブ剤 商品名ニップシールN-300A 40部
 (微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)
 (H3) 体质顔料 タルク 120部
 (H4) 消泡剤 ポリエチレン系化合物 16部

【0023】〔実施例3〕フォトソルダーレジスト組成物 * た。

物の处方を次のものに変えた他は実施例1と同様に行なった。

(A) 光重合性樹脂 (a1) 500部
 (B) 光重合開始剤 2, 4-ジエチルチオキサントン 52部
 (C) エポキシ化合物 商品名エピクロンN-695 120部
 (クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)
 (D) チオール類 2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアシアゾール 2部
 (E) 潜在性熱硬化剤 ジシアンジアミド 5部
 (F) エチレン不飽和化合物 商品名NKエスチルA-TMPT 155部
 (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学(株)製)
 (G) 溶剤 セロソルブアセテート 100部
 (H1) 色材 商品名シアニングリーンTK 5部
 (フタロシアニングリーン、東洋インキ製造(株)製)
 (H2) チクソトローブ剤 商品名ニップシールN-300A 40部
 (微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)
 (H3) 体质顔料 タルク 120部
 (H4) 消泡剤 ポリエチレン系化合物 16部

【0024】〔比較例〕フォトソルダーレジスト組成物 * た。

物の处方を次のものに変えた他は実施例1と同様に行なった。

(A) 光重合性樹脂 (a1) 500部
 (B) 光重合開始剤 2, 4-ジエチルチオキサントン 52部
 (C) エポキシ化合物 商品名エピクロンN-695 120部
 (クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)
 (D) チオール類 5-アミノ-1, 3, 4-チアシアゾール-2-チオール 2部
 (E) 潜在性熱硬化剤 ジシアンジアミド 5部
 (F) エチレン不飽和化合物 商品名NKエスチルA-TMPT 155部
 (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学(株)製)
 (G) 溶剤 セロソルブアセテート 100部
 (H1) 色材 商品名シアニングリーンTK 5部
 (フタロシアニングリーン、東洋インキ製造(株)製)
 (H2) チクソトローブ剤 商品名ニップシールN-300A 40部
 (微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)
 (H3) 体质顔料 タルク 120部
 (H4) 消泡剤 ポリエチレン系化合物 16部

た。

【0025】実施例、比較例で得た試験結果を表1に示す。

試験体: T --- テスト用プリント配線板

Cu --- 銅張り積層板

評価基準:

5 --- 全く剥離が見られない

4 --- ごくわずかな剥離が見られる(10%以下)

3 --- おおむね10%以上が剥離した

2 --- 善しい剥離が見られる

1 --- セロテープ剥離を行なう前から剥離していた

【0026】

【表1】

(7)

特開平5-158240

11

12

表1 試験結果

試験体	試験項目		
	煮沸試験	溶融ハンダメッキ 試験	無電解金メッキ 試験
実施例1	T	5	5
	Cu	5	5
実施例2	T	5	5
	Cu	5	5
実施例3	T	4	4
	Cu	5	4
比較例	T	4	3
	Cu	4	2

【0027】

【発明の効果】 本発明により、回路との密着性が従来品よりもはるかに良いアルカリ現像型フォトソルダーレジスト組成物が得られ、その結果プリント配線板製造*

*の各工程でフォトソルダーレジストの剥離、うき等の異常が見られる事は全く無くなり、プリント配線板の信頼性が大幅に向上した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*

H 05 K 3/06
3/28

識別記号

H 6921-4E
D 6736-4E

F I

技術表示箇所

特開平5-158240

【公報権別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)3月28日

【公開番号】特開平5-158240

【公開日】平成5年(1993)6月25日

【年通号】公開特許公報5-1583

【出願番号】特願平3-348997

【国際特許分類第6版】

G03F 7/038 505

7/027

7/031

7/032 501

7/085

H05K 3/06

3/28

【F I】

G03F 7/038 505 7055-2H

7/027 7055-2H

7/031 7055-2H

7/032 501 7055-2H

7/085 7055-2H

H05K 3/06 H 6921-4E

3/28 D 7128-4E

【手続補正書】

【提出日】平成8年6月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 不飽和カルボン酸および(または)不飽和カルボン酸無水物の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体のラジカル重合性一価アルコールによる部分エステル化物またはラジカル重合性アミンによるアミド化物、及びノボラックエポキシアクリレートの酸無水変成物を除くカルボキシル基導入エポキシアクリレートから選ばれる1種または2種以上の光重合性樹脂、

(B) 光重合開始剤および(または)光重合促進剤、

(C) エポキシ基を少なくとも1個有する化合物、

(D) チオール基を2個以上有する複素環状化合物、を必須成分とするフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項2】(D)がチオール基を2個以上有するトリアシンチオール化合物および(または)その塩である請求項1記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項3】(C)がトリグリシンジルイソシアヌレート、ハイドロキノンジグリシンジルエーテル、ビスフェノ

ールジグリシンジルエーテル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる1種または2種以上のエポキシ化合物である請求項1または2記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、銅に対する密着性が高く、耐久性に優れたフォトソルダーレジスト組成物を得ようと脱意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(A) 不飽和カルボン酸および(または)不飽和カルボン酸無水物の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体のラジカル重合性一価アルコールによる部分エステル化物またはラジカル重合性アミンによるアミド化物、及びノボラックエポキシアクリレートの酸無水変成物を除くカルボキシル基導入エポキシアクリレートから選ばれる1種または2種以上の光重合性樹脂。

(B) 光重合開始剤および(または)光重合促進剤、

特開平5-158240

(C) エポキシ基を少なくとも1個有する化合物。
(D) チオール基を2個以上有する複素環状化合物、を
必須成分とするフォトソルダーレジスト組成物である。
【手続補正3】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0005
【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明において、(A)は皮膜形成、アルカリ現像、光硬化のために必要な光重合性樹脂であり、
紫外線、電子線、X線等の活性エネルギー線を照射する
ことで不飽和二重結合が付加反応することによって不溶
の三次元架橋物となる。